### (19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

# 特開平11-140337

(43)公開日 平成11年(1999)5月25日

(21)出顧番号 特顧平10-241443 (71)出願人 000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 (72)発明者 新美 達也 東京都大田区中馬込1丁目3番6号	(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
67/46 A 67/50 Z G 0 3 G 5/05 1 0 1 G 0 3 G 5/05 1 0 1 審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全 16 頁) 最終頁に (21)出願番号 特願平10-241443 (71)出願人 000006747 株式会社リコー東京都大田区中馬込1丁目3番6号 (72)発明者 新美 達也 東京都大田区中馬込1丁目3番6号	C09B 47/04		C 0 9 B 47/04
67/50   2   G 0 3 G 5/05   1 0 1   審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全 16 頁) 最終頁に   (21)出願番号   特願平10-241443   (71)出願人 000006747   株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 (72)発明者 新美 達也 東京都大田区中馬込1丁目3番6号   東京都大田区中馬込1丁目3番6号   (31)優先権主張番号   特願平9-252907	67/20		67/20 L
G 0 3 G 5/05 1 0 1	67/46		67/46 A
審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全 16 頁) 最終頁に (21)出顧番号 特顧平10-241443 (71)出顧人 000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 (72)発明者 新美 達也 東京都大田区中馬込1丁目3番6号	67/50		67/50 Z
(21)出願番号 特願平10-241443 (71)出願人 000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 (72)発明者 新美 達也 東京都大田区中馬込1丁目3番6号	G03G 5/05	101	G 0 3 G 5/05 1 0 1
株式会社リコー   東京都大田区中馬込1丁目3番6号   (72)発明者   新美 達也   東京都大田区中馬込1丁目3番6号   (72)発明者   東京都大田区中馬込1丁目3番6号   東京都大田区中馬込1丁目3番6号   東京都大田区中馬込1丁目3番6号			審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全 16 頁) 最終頁に統ぐ
(22)出顧日     平成10年(1998) 8 月27日     東京都大田区中馬込1丁目3番6号       (31)優先権主張番号     特顧平9-252907     東京都大田区中馬込1丁目3番6号	(21)出願番号	特顧平10-241443	(71)出願人 000006747
(31) 優先権主張番号 特願平9-252907 (72) 発明者 新美 達也 東京都大田区中馬込1丁目3番6号			株式会社リコー
(31)優先権主張番号 特願平9-252907 東京都大田区中馬込1丁目3番6号	(22)出顧日	平成10年(1998) 8月27日	東京都大田区中馬込1丁目3番6号
			(72)発明者 新美 達也
(32)優先日 平9 (1997) 9月2日 会計リコー内	(31)優先権主張番号	特顧平9-252907	東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
(A) 10 (1001) 0 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 1	(32)優先日	平9 (1997) 9月2日	会社リコー内
(33)優先権主張国 日本 (JP) (74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)	(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)
			,

(54) 【発明の名称】 分散被、電子写真感光体、電子写真方法、電子写真装置および電子写真装置用プロセスカートリッジ

### (57)【要約】

【課題】 高感度を失うことなく繰り返し使用によって も帯電性の低下と残留電位の上昇を生じない安定な電子 写真感光体を長期間安定して作製できる分散液及び前記 特性を維持したまま、耐摩耗性を向上した電子写真感光 体を提供すること

【解決手段】 Cu Kαの特性X線(波長1.514 Å)に対するブラッグ角2θの最大回折ピークが27.2±0.2°にあるチタニルフタロシアニンを含有する分散液において、該分散液にアセチル化度が4mo1%以上のポリビニルアセタールが含有されていることを特徴とする分散液。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Cu K αの特性X線 (波長1.514 A) に対するブラッグ角 $2\theta$ の最大回折ピークが27. 2±0.2° にあるチタニルフタロシアニンを含有する 分散液において、該分散液にアセチル化度が4mo1% 以上のポリビニルアセタールが含有されていることを特\*

#### \* 徴とする分散液。

【請求項2】 前記ポリビニルアセタールが下記一般式 (1)で表されることを特徴とする請求項1記載の分散 液。

2

【化1】

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CHCH_2CH \\
O \\
CH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CH \\
O \\
CH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CH \\
O \\
OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CH \\
OH$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CH \\
OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CH \\
OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CH \\
OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CH \\
OH$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CH \\
OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CH \\
OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CH \\
OH$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CH \\
OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CH \\
OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CH \\
OH$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CH \\
OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CH \\
OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CH \\
OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CH \\
OH$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CH \\
OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CH \\
OH$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CH \\
OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CH \\
OH$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CH \\
OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CH \\
OH$$

$$CH_2CH \\
OH$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2CH \\
OH$$

$$CH_2CH \\
OH$$

$$CH_$$

(式中、Rは炭素数1~5のアルキル基を、1、m、n は組成比を表わす。)

【請求項3】 前記ポリビニルアセタールが上記一般式 (1) において、Rがプロピル基のみであることを特徴 とする請求項2記載の分散液。

【請求項4】 前記ポリビニルアセタールの重量平均分 子量が100000以上であることを特徴とする請求項 1記載の分散液。

【請求項5】 前記塗工液に含有される溶媒が少なくと も、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒の 群より選ばれる1種を含有することを特徴とする請求項 1~4何れか記載の塗工液。

【請求項6】 導電性支持体上に少なくとも感光層を設 け、該感光層中に少なくともCuKαの特性X線(波長 1.514 Å) に対するブラッグ角 $2\theta$ の最大回折ピー クが27.2±0.2°にあるチタニルフタロシアニン を含有する電子写真感光体において、該感光層にアセチ ル化度が4mo1%以上のポリビニルアセタールが含有 30 されていることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項7】 前記ポリビニルアセタールが前記一般式 (1)で表され、式中の置換基Rがプロピル基のみであ ることを特徴とする請求項6記載の電子写真感光体。

【請求項8】 前記ポリビニルアセタールの重量平均分 子量が100000以上であることを特徴とする請求項 6又は7記載の電子写真感光体。

【請求項9】 前記感光層が電荷発生層と電荷輸送層の 積層構成から成ることを特徴とする請求項6~8何れか 記載の電子写真感光体。

【請求項10】 上記電子写真感光体の電荷輸送層に少 なくともトリアリールアミン構造を主鎖および/または 側鎖に含むポリカーボネートを含有することを特徴とす る請求項9記載の電子写真感光体。

【請求項11】 電子写真感光体に、少なくとも帯電、 画像露光、現像、転写、クリーニング、除電を繰り返し 行う電子写真方法において、該電子写真感光体が少なく ともCu K αの特性X線 (波長1.514Å) に対する ブラッグ角2 $\theta$ の最大回折ピークが27.2±0.2° にあるチタニルフタロシアニンおよびアセチル化度が4※50 しい。このデジタル記録技術はプリンターのみならず通

※mo 1%以上のポリビニルブチラールが含有されている 感光層を導電性支持体上に設けたものであることを特徴 とする電子写真方法。

【請求項12】 少なくとも帯電手段、画像露光手段、

現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段およ び電子写真感光体を具備してなる電子写真装置であっ て、該電子写真感光体が少なくともCuKαの特性X線 (波長1.514Å) に対するブラッグ角2θの最大回 20 折ピークが27.2±0.2°にあるチタニルフタロシ アニンおよびアセチル化度が4mo1%以上のポリビニ ルブチラールが含有されている感光層を導電性支持体上 に設けたものであることを特徴とする電子写真装置。

【請求項13】 少なくとも電子写真感光体を具備して なる電子写真装置用プロセスカートリッジであって、該 電子写真感光体が少なくともCuKaの特性X線(波長 1.514Å) に対するブラッグ角2θの最大回折ピー クが27.2±0.2°にあるチタニルフタロシアニン およびアセチル化度が4mo1%以上のポリビニルブチ ラールが含有されている感光層を導電性支持体上に設け たものであることを特徴とする電子写真装置用プロセス カートリッジ。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、特定のX線回折ス ペクトルを与えるフタロシアニンを含有する分散液なら びにそれを用いた電子写真感光体ならびにそれを用いた 電子写真方法および電子写真装置および電子写真装置用 プロセスカートリッジに関し、詳しくは、繰り返し使用 によっても感光体の帯電電位と残留電位の安定性に優れ た電子写真感光体ならびにそれを用いた電子写真方法お よび電子写真装置および電子写真装置用プロセスカート リッジに関する。

## [0002]

【従来の技術】近年、電子写真方式を用いた情報処理シ ステム機の発展は目覚ましいものがある。特に情報をデ ジタル信号に変換して光によって情報記録を行う光プリ ンターは、そのプリント品質、信頼性において向上が著 常の複写機にも応用され所謂デジタル複写機が開発されている。又、従来からあるアナログ複写にこのデジタル記録技術を搭載した複写機は、種々様々な情報処理機能が付加されるため今後その需要性が益々高まっていくと予想される。

【0003】光アリンターの光源としては現在のところ 小型で安価で信頼性の高い半導体レー(LD)や発光ダ イオード(LED)が多く使われている。現在よく使わ れているLEDの発光波長は660nmであり、LDの 発光波長域は近赤外光領域にある。このため可視光領域 10 から近赤外光領域に高い感度を有する電子写真感光体の 開発が望まれている。

【0004】電子写真感光体の感光波長域は感光体に使用される電荷発生物質の感光波長域によってほぼ決まってしまう。そのため従来から各種アゾ顔料、多環キノン系顔料、三方晶形セレン、各種フタロシアニン顔料等多くの電荷発生物質が開発されている。それらの内、チタニルフタロシアニン(TiOPcと略記される)は600~800nmの長波長光に対して高感度を示すため、光源がLEDやLDである電子写真プリンターやデジタ20ル複写機用の感光体用材料として極めて重要かつ有用である。

【0005】一方、カールソンプロセスおよび類似プロセスにおいてくり返し使用される電子写真感光体の条件としては、感度、受容電位、電位保持性、電位安定性、残留電位、分光特性に代表される静電特性が優れていることが要求される。とりわけ、高感度感光体についてはくり返し使用による帯電性の低下と残留電位の上昇が、感光体の寿命特性を支配することが多くの感光体で経験的に知られており、チタニルフタロシアニンもこの例外 30ではない。従って、チタニルフタロシアニンを用いた感\*

\*光体の繰り返し使用による安定性は未だ十分とはいえず、その技術の完成が熱望されていた。また、これら特 徴を持った感光体を長期的に安定に作製可能な分散液が 要望されていた。

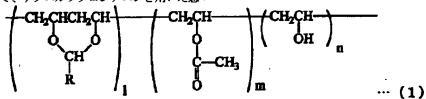
#### [0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帯電性の低下と残留電位の上昇を生じない安定な電子写真感光体を提供することにある。また、前記特徴を持った感光体を長期間安定して作製できる分散液を提供することにある。本発明の別の目的は、前記特性を維持したまま、耐摩耗性を向上した電子写真感光体を提供することにある。本発明の別の目的は、高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帯電性の低下と残留電位の上昇を生じない安定な電子写真方法を提供することにある。本発明の別の目的は、高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帯電性の低下と残留電位の上昇を生じない安定な電子写真装置および電子写真装置用プロセスカートリッジを提供することにある。

#### 0 [0007]

【課題を解決しようとする手段】本発明によれば、
(1) Cu K aの特性 X線 (波長1.514 A) に対するブラッグ角2 のの最大ピークが27.2±0.2°にあるチタニルフタロシアニンを含有する分散液において、該分散液にアセチル化度が4 mo 1%以上のポリビニルアセタールが含有されていることを特徴とする分散液、(2)前記ポリビニルアセタールが下記一般式(1)で表されることを特徴とする前記(1)の分散液、

0 【化2】



(式中、Rは炭素数1~5のアルキル基を、1、m、n %は、組成比を表わす。)(3)前記ポリビニルアセタールが上記一般式(1)において、Rがプロビル基のみで 40 あることを特徴とする前記(2)記載の分散液、(4)前記ポリビニルアセタールの重量平均分子量が100000以上であることをを特徴とする前記(1)記載の分散液、(5)前記塗工液に含有される溶媒が少なくとも、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒の群れより選ばれる1種を含有すること特徴とする前記(1)~(4)何れか記載の塗工液、(6)導電性支持体上に少なくとも感光層を設け、該感光層中に少なくともCuKαの特性X線(波長1.514Å)に対するブラッグ角2θの最大回折ピークが27.2±0.2°に※50

※あるチタニルフタロシアニンを含有する電子写真感光体において、該感光層にアセチル化度が4mo1%以上のポリビニルアセタールが含有されていることを特徴とする電子写真感光体、(7)前記ポリビニルアセタールが前記一般式(1)で表され、式中の置換基Rがプロビル基のみであることを特徴とする前記(6)記載の電子写真感光体、(8)前記ポリビニルアセタールの重量平均分子量が10000以上であるを特徴とする前記(6)又は(7)記載の電子写真感光体、(9)前記感光層が電荷発生層と電荷輸送層の積層構成から成ることを特徴とする前記(6)~(8)何れか記載の電子写真感光体、(10)上記電子写真感光体の電荷輸送層に少なくともトリアリールアミン構造を主鎖および/また側

鎖に含むポリカーボネートを含有することを特徴とする 前記(9)記載の電子写真感光体、(11)電子写真感 光体に、少なくとも帯電、画像露光、現像、転写、クリ ーニング、除電を繰り返し行う電子写真方法において、 該電子写真感光体が少なくともCuKαの特性X線(波 長1. 514Å) に対するブラッグ角2 Bの最大回折ピ ークが27.2±0.2°にあるチタニルフタロシアニ ンおよびアセチル化度が4mo1%以上のポリビニルブ チラールが含有されている感光層を導電性支持体上に設 けたものであることを特徴とする電子写真方法、(1) 2) 少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転 写手段、クリーニング手段、除電手段および電子写真感 光体を具備してなる電子写真装置であって、該電子写真 感光体が少なくともCu K αの特性X線(波長1.51 4Å) に対するブラッグ角2 &の最大回折ピークが2 7.2±0.2° にあるチタニルフタロシアニンおよび\*

$$(X_2) = \begin{pmatrix} X_1 & X_2 & X_3 \\ X_1 & X_2 & X_3 \\ X_1 & X_2 & X_3 \\ X_2 & X_3 & X_4 \\ X_3 & X_4 & X_4 \\ X_4 & X_4 & X_4 \\ X_5 & X_5 & X_5 \\ X_1 & X_2 & X_4 \\ X_2 & X_4 & X_4 \\ X_3 & X_4 & X_4 \\ X_4 & X_4 & X_4 \\ X_5 & X_5 & X_5 \\$$

(式中、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>、X<sub>4</sub>は各々独立に各種ハロゲン 原子を表し、p、q、r、kは各々独立的に0~4の数 字を表す)

【0009】TiOPcの合成法や電子写真特性に関す る文献としては、例えば特開昭57-148745号公 報、特開昭59-36254号公報、特開昭59-44 054号公報、特開昭59-31965号公報、特開昭 30 61-239248号公報、特開昭62-67094号 公報などが挙げられる。また、TiOPcには種々の結 晶系が知られており、特開昭59-49544号公報、 特開昭59-41616959号公報、特開昭61-2 39248号公報、特開昭62-67094号公報、特 開昭63-366号公報、特開昭63-116158号 公報、特開昭63-196067号公報、特開昭64-17066号公報等に各々結晶形の異なるTiOPcが 開示されている。本発明者らは、電荷発生層に含有され るバインダー樹脂に着目し、上記課題を解決すべく感光 40 体のくり返し使用後の静電特性・分散性・保存性に関し て鋭意検討を行い、本発明を完成するに至った。

【0010】目的とする結晶形(ブラッグ角20の最大回折ピークが27.2±0.2°にあるチタニルフタロシアニン)を得る方法は、合成過程において公知の方法による方法、洗浄・精製過程で結晶を変える方法、特別に結晶変換工程を設ける方法が挙げられる。さらに結晶変換工程をもうける方法の中には溶媒、機械的な負荷による一般的な変換法並びに、チタニルフタロシアニンを硫酸中にて溶解せしめ、この溶液を水に注ぎ得られる無※50

\*アセチル化度が4mol%以上のボリビニルブチラールが含有されている感光層を導電性支持体上に設けたものであることを特徴とする電子写真装置、(13)少なくとも電子写真感光体を具備してなる電子写真装置用プロセスカートリッジであって、該電子写真感光体が少なくともCuKaの特性X線(波長1,514Å)に対するブラッグ角2のの最大回折ビークが27.2±0.2°にあるチタニルフタロシアニンおよびアセチル化度が4mol%以上のボリビニルブチラールが含有されている感光層を導電性支持体上に設けたものであることを特徴とする電子写真装置用プロセスカートリッジ、各々が提供される。

【0008】本発明で用いられる、チタニルフタロシア ニン顔料の基本構造は次の一般式(2)で表わされる。 【化3】

. . . . . (2)

※定形結晶を経て上記変換をおこなう硫酸ペースティング 法が挙げられる。

【0011】上述したように、高感度を示すTiOPcを用いた感光体でもカールソンプロセスおよび類似プロセスにおいてくり返し使用した場合、帯電性の低下と残留電位の上昇を生じ、感光体の寿命を決定していた。本発明者らは、TiOPcの結晶型に着目し、この課題を解決すべく感光体のくり返し使用後の静電特性に関して検討を行った結果、前述の特定のバインダー樹脂を含有する分散液を用いた場合に、上記物性のくり返し特性が優れたものになることを確認し、本発明を完成した。

【0012】以下、本発明を図面に沿って説明する。図 1は、本発明に用いられる電子写真感光体を表わす断面 図であり、導電性支持体31上に、電荷発生材料と電荷 輸送材料を主成分とする単層感光層33が設けられている。

【0013】図2、図3は、本発明に用いられる電子写真感光体の別の構成例を示す断面図であり、電荷発生材料を主成分とする電荷発生層35と、電荷輸送材料を主成分とする電荷輸送層37とが、積層された構成をとっている。

【0014】 導電性支持体31としては、体積抵抗10 10 Ω・c m以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を、蒸着またはスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、ある

いは、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ス テンレスなどの板およびそれらを、押し出し、引き抜き などの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研摩などの表 面処理した管などを使用することができる。また、特開 昭52-36016号公報に開示されたエンドレスニッ ケルベルト、エンドレスステンレスベルトも導電性支持 体31として用いることができる。

【0015】この他、上記支持体上に導電性粉体を適当 な結着樹脂に分散して塗工したものも、本発明の導電性 支持体31として用いることができる。この導電性粉体 10 としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ま たアルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、 銀などの金属粉、あるいは導電性酸化スズ、ITOなど の金属酸化物粉体などがあげられる。また、同時に用い られる結着樹脂には、ポリスチレン、スチレンーアクリ ロニトリル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、 スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポ リ塩化ビニル、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、ポリ 酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹 ス樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラー ル、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ -N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン 樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フ ェノール樹脂、アルキッド樹脂などの熱可塑性、熱硬化 性樹脂または光硬化性樹脂があげられる。このような導 電性層は、これらの導電性粉体と結着樹脂を適当な溶 剤、例えば、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、メ チルエチルケトン、トルエンなどに分散して塗布するこ とにより設けることができる。

【0016】さらに、適当な円筒基体上にポリ塩化ビニ ル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポ リ塩化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ゴム、テフロン などの素材に前記導電性粉体を含有させた熱収縮チュー ブによって導電性層を設けてなるものも、本発明の導電 性支持体31として良好に用いることができる。

【0017】次に感光層について説明する。感光層は単 層でも積層でもよいが、説明の都合上、先ず電荷発生層 35と電荷輸送層37で構成される場合から述べる。

【0018】電荷発生層35は、電荷発生材料として上 40 述した特定のX線回折スペクトル(ブラッグ角 $2\theta$ の最 大回折ピークが $27.2\pm0.2$  にあるチタニルフタ ロシアニン)を示すTiOPcを主成分とする層であ

【0019】電荷発生層35は、前記TiOPcを必要 に応じてバインダー樹脂とともに適当な溶剤中にボール ミル、アトライター、サンドミル、超音波などを用いて 分散し、これを導電性支持体上に塗布し、乾燥すること により形成される。

【0020】必要に応じて電荷発生層35に用いられる 50 ルエチルグルタメートおよびその誘導体、ピレンーホル

結着樹脂としては、前記(1)式でアセチル化度が4 m ---o 1%以上好ましくは4mo 1%~10.0mo 1%程 度のポリビニルアセタールが良好に用いられる。また、 前記(1)式中の置換基Rは炭素数1~5のアルキル基 であるが、プロピル基であるものが特に良好に用いられ る。更に、該ボリビニルアセタールの重量平均分子量が 10000以上であるものは特に良好に用いられる。 結着樹脂の量は、電荷発生物質100重量部に対し0~ 500重量部、好ましくは10~300重量部が適当で ある。

8

【0021】電荷発生層35には、上述した特定のX線 回折スペクトルを与えるTiOPcの他にその他の電荷 発生材料を併用することも可能であり、その代表とし て、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、ペ リレン系顔料、ベリノン系顔料、キナクリドン系顔料、 キノン系縮合多環化合物、スクアリック酸系染料、他の フタロシアニン系顔料、ナフタロシアンニン系顔料、ア ズレニウム塩系染料等が挙げられ用いられる。

【0022】ここで用いられる溶剤としては、イソプロ 脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロー 20 パノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキ サノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセル ソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル、ジクロロメタン、ジ クロロエタン、モノクロロベンゼン、シクロヘキサノ ン、トルエン、キシレン、リグロイン等が挙げられる が、特にケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶 媒が良好に使用される。塗布液の塗工法としては、浸漬 **塗工法、スプレーコート、ピートコート、ノズルコー** ト、スピナーコート、リングコート等の方法を用いるこ とができる。電荷発生層35の膜厚は、0.01~5μ m程度が適当であり、好ましくは0.1~2μmであ 30 る。

> 【0023】電荷輸送層37は、電荷輸送物質および結 着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを電荷発 生層上に塗布、乾燥することにより形成できる。また、 必要により可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤等を添加 することもできる。

【0024】電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸 送物質とがある。電荷輸送物質としては、例えばクロル アニル、プロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラ シアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロー9-フ ルオレノン、2、4、5、7ーテトラニトロー9ーフル オレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、 2, 4, 8-トリニトロチオキサントン、2, 6, 8-トリニトロー4H-インデノ〔1,2-b〕チオフェン -4-オン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェ ン-5,5-ジオキサイド、ベンゾキノン誘導体等の電 子受容性物質が挙げられる。

【0025】正孔輸送物質としては、ポリーNービニル カルバゾールおよびその誘導体、ポリーケーカルバゾリ

10 ・ッド樹脂等の熱可朔性または熱

\*ェノール樹脂、アルキッツ、ボリビニルフェナントレン、ボリシラン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、モノアリールアミン誘導体、ジアリールアミン誘導体、ロの27】電荷輸送物資当である。また、ジアリールメタン誘導体、ジアリールメタン誘導体、ジアリールメタン誘導体、ジアリールメタン誘導体、リアリールメタン誘導体、ジアリールメタン誘導体、ドリアリールメタン誘導体、ジャリールメタン誘導体、ビラゾリン誘導体、ジャン・ジクロロメタン、エタン、シクロへキサンドニルベンゼン誘導体、ピレン誘導体、インデン誘導体、アクジエン誘導体、ピレン誘導体、ビススチルで、ジクロロメタン、エタン、シクロへキサンドニルベンゼン誘導体、ピレン誘導体等、ビススチルで、シクロへキサントンなどが用いられる。「の28】また、電荷もれる。これらの電荷輸送物質は単独、または2種以上で、10028】また、電荷の機能とバインダー樹脂、アルキックに対象体、エクシン・カーの場所が関係といると、10028】また、電荷の機能とバインダー樹脂、物質も良好に使用される物質も良好に使用される

【0026】結着樹脂としてはポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル一酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ボリ塩化ビニリデン、ポリアレート、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリーNービニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フ\*

\*ェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬 化性樹脂が挙げられる。

【0027】電荷輸送物質の量は結着樹脂100重量部に対し、20~300重量部、好ましくは40~150重量部が適当である。また、電荷輸送層の膜厚は5~100μm程度とすることが好ましい。ここで用いられる溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトンなどが用いられる。

【0028】また、電荷輸送層には電荷輸送物質としての機能とバインダー樹脂の機能を持った高分子電荷輸送物質も良好に使用される。これら高分子電荷輸送物質から構成される電荷輸送層は耐摩耗性に優れたものである。高分子電荷輸送物質としては、公知の材料が使用できるが、トリアリールアミン構造を主鎖および/または囲鎖に含むポリカーボネートが良好に用いられる。中でも、(3)~(12)式で表される高分子電荷輸送物質が良好に用いられ、これらを以下に例示し、具体例を示20す。

【0029】 【化4】

-〔式中、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ はそれぞれ独立して置換もしくは無置換のアルキル基又はハロゲン原子、 $R_4$ は水素原子又は置換もしくは無置換のアルキル基、 $R_5$ ,  $R_6$ は置換もしくは無置換のアリール基、 $n_6$ ,  $n_6$  は無立して $n_6$  のを数、 $n_6$  は組成を表し、 $n_6$  のには繰り返し単位数を表しちゃちの $n_6$  のの整数である。 $n_6$  とは脂肪族の $n_6$  とは下記一般式で表される $n_6$  とは下記一般式で表される $n_6$  とは無す。

【化5】

※式中、R101, R102は各々独立して置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基またはハロゲン原子を表す。1, mは0~4の整数、Yは単結合、炭素原子数1~12の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、-O-, -S-, -SO-, -SO2-, -CO-, -CO-O-Z-O-CO-(式中Zは脂肪族の2価基を表す。)または、

【化6】

$$-\frac{\left(CH_{2}\right)_{a}\left(-\overset{R_{103}}{\overset{s}{\downarrow}}-O\right)_{b}\overset{R_{103}}{\overset{s}{\downarrow}}\left(-CH_{2}\right)_{a}}{\overset{s}{\downarrow}}$$

式中、aは1~20の整数、bは1~2000の整数、 R<sub>103</sub>、R<sub>104</sub>は置換または無置換のアルキル基又はアリ ール基を表す。ここで、R<sub>101</sub>とR<sub>102</sub>、R<sub>103</sub>とR

\*104は、それぞれ同一でも異なってもよい。〕 【化7】

12

$$\begin{bmatrix}
O-A_{f_2} & A_{f_3} & O-C \\
C & C \\
C & C$$

(式中、R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub>は同一又は異なるアリレン基を表 す。X, k, jおよびnは、(3)式の場合と同じであ※ ※る。) 【化8】

(式中、R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>は置換もしくは無置換のアリール ★である。) 基、A r<sub>4</sub>, A r<sub>5</sub>, A r<sub>6</sub>は同一又は異なるアリレン基 30 【化9】 を表す。X, k, jおよびnは、(3)式の場合と同じ★

(式中、 $R_{13}$ ,  $R_{14}$ は置換もしくは無置換のアリール  $\Phi$ 基、 $X_1$ ,  $X_2$ は置換もしくは無置換のエチレン基、 $X_2$ は基、 $X_1$ ,  $X_2$ は置換のビニレン基を表す。 $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$ ,  $X_5$  を表す。 $X_4$ ,  $X_5$  を表す。 $X_5$ ,  $X_6$ ,  $X_7$  を表す。 $X_8$ ,  $X_8$ ,  $X_8$ 

よびnは、(3)式の場合と同じである。)

\*【化11】

のアリール基、Ar13, Ar14, Ar15, Ar16は同一 又は異なるアリレン基、Y1, Y2, Y3は単結合、置換 もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換の シクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレン※

(式中、R15, R16, R17, R18は置換もしくは無置換 10※エーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表し同 一であっても異なっていてもよい。X, k, jおよびn は、(3)式の場合と同じである。) 【化12】

14

(式中、R19, R20は水素原子、置換もしくは無置換の アリール基を表し、R19とR20は環を形成していてもよ い。Ar17、Ar18、Ar19は同一又は異なるアリレン★ ★基を表す。X, k, j およびnは、(3)式の場合と同 じである。)

【化13】

$$\frac{1}{\left(-0-Ar_{20}-CH=CH-Ar_{21}, Ar_{22}-CH=CH-Ar_{20}-O-C-\frac{O}{C}\right) - \left(-0-X-O-C-\frac{O}{C}\right) - \left(-0-X-O-C-\frac{O}{C$$

☆場合と同じである。) (式中、R21, R22は置換もしくは無置換のアリール 基、Ar20, Ar21, Ar22, Ar23は同一又は異なる 30 【化14】 アリレン基を表す。X, k, jおよびnは、(3)式の☆

$$\begin{array}{c|c}
 & Ar_{28} & N-R_{24} \\
 & CH & O \\
 & CH &$$

(式中、R22, R23, R24, R25は置換もしくは無置換 のアリール基、Ar24, Ar25, Ar26, Ar27, Ar 28は同一又は異なるアリレン基を表す。X, k, jおよ◆ ◆びnは、(3)式の場合と同じである。) 【化15】

$$\frac{\left\{ \left( O - Ar_{20} - N - Ar_{30} - N - Ar_{31} - O - \stackrel{\circ}{C} \right)_{k} \left( O - X - O - \stackrel{\circ}{C} \right)_{j} \right\}_{n}}{\left\{ 1 \ 2 \right\}_{n}}$$

(式中、R26, R27は置換もしくは無置換のアリール \*じである。) 基、Ar29, Ar30, Ar31は同一又は異なるアリレン 【0030】本発明において電荷輸送層37中に可塑剤 基を表す。X,k,jおよびnは、(3)式の場合と同\*50 やレベリング剤を添加してもよい。可塑剤としては、ジ

ブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど一般の樹 脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用で き、その使用量は、結着樹脂に対して0~30重量%程 度が適当である、レベリング剤としては、ジメチルシリ コーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイルなどの シリコーンオイル類や、側鎖にパーフルオロアルキル基 を有するポリマーあるいは、オリゴマーが使用され、そ の使用量は結着樹脂に対して、0~1重量%が適当であ る。

【0031】次に感光層が単層構成33の場合について 10 述べる。上述した特定のX線回折スペクトルを与えるT iOPcを結着樹脂中に分散した感光体が使用できる。 単層感光層は、電荷発生物質および電荷輸送物質および 結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを塗 布、乾燥することによって形成できる。さらに、この感 光層には上述した電荷輸送材料を添加した機能分離タイ プとしても良く、良好に使用できる。また、必要によ り、可塑剤やレベリング剤、酸化防止剤等を添加するこ ともできる。

【0032】結着樹脂としては、前記一般式(1)で表 20 わされるポリビニルアセタールを含み、かつ先に電荷輸 送層37で挙げた結着樹脂を用いるほかに、電荷発生層 35で挙げた結着樹脂を混合して用いてもよい。 もちろ ん、先に挙げた高分子電荷輸送物質も良好に使用でき る。結着樹脂100重量部に対する電荷発生物質の量は 5~40重量部が好ましく、電荷輸送物質の量は0~1 90重量部が好ましくさらに好ましくは50~150重 量部である。単層感光層は、電荷発生物質、結着樹脂を 必要ならば電荷輸送物質とともにテトラヒドロフラン、 ジオキサン、ジクロロエタン、シクロヘキサン等の溶媒 30 を用いて分散機等で分散した塗工液を、浸漬塗工法やス プレーコート、ビードコートなどで塗工して形成でき る。単層感光層の膜厚は、5~100μm程度が適当で ある。

【0033】本発明の電子写真感光体には、導電性支持 体31と感光層との間に下引き層を設けることができ る。下引き層は一般には樹脂を主成分とするが、これら の樹脂はその上に感光層を溶剤で塗布することを考える と、一般の有機溶剤に対して耐溶剤性の高い樹脂である ことが望ましい。このような樹脂としては、ポリビニル 40 アルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の 水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロ ン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン 樹脂、フェノール樹脂、アルキッドーメラミン樹脂、エ ポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等 が挙げられる。また、下引き層にはモアレ防止、残留電 位の低減等のために酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸 化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で例示で きる金属酸化物の微粉末顔料を加えてもよい。

16

当な溶媒、塗工法を用いて形成することができる。更に 本発明の下引き層として、シランカップリング剤、チタ ンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用する こともできる。この他、本発明の下引き層には、Alz O3を陽極酸化にて設けたものや、ポリパラキシリレン (パリレン)等の有機物やSiO2, SnO2, Ti O2, ITO, CeO2等の無機物を真空薄膜作成法にて 設けたものも良好に使用できる。このほかにも公知のも のを用いることができる。下引き層の膜厚は0~5μm が適当である。

【0035】本発明の電子写真感光体には、感光層保護 の目的で、保護層が感光層の上に設けられることもあ る。保護層に使用される材料としてはABS樹脂、AC S樹脂、オレフィンービニルモノマー共重合体、塩素化 ポリエーテル、アリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアセ タール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリレ ート、ポリアリルスルホン、ポリブチレン、ポリブチレ ンテレフタレート、ポリカーポネート、ポリエーテルス ルホン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、 ポリイミド、アクリル樹脂、ポリメチルペンテン、ポリ プロピレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、 ポリスチレン、AS樹脂、ブタジエンースチレン共重合 体、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデ ン、エポキシ樹脂等の樹脂が挙げられる。保護層にはそ の他、耐摩耗性を向上する目的でポリテトラフルオロエ チレンのような弗素樹脂、シリコーン樹脂、及びこれら の樹脂に酸化チタン、酸化錫、チタン酸カリウム等の無 機材料を分散したもの等を添加することができる。保護 層の形成法としては通常の塗布法が採用される、なお保 護層の厚さはO. 1~10μm程度が適当である。ま た、以上のほかに真空薄膜作成法にて形成したa-C, a-SiCなど公知の材料を保護層として用いることが できる。

【0036】本発明においては感光層と保護層との間に 中間層を設けることも可能である。中間層には、一般に バインダー樹脂を主成分として用いる。これら樹脂とし ては、ポリアミド、アルコール可溶性ナイロン、水溶性 ポリビニルブチラール、ポリビニルブチラール、ポリビ ニルアルコールなどが挙げられる。中間層の形成法とし ては、前述のごとく通常の塗布法が採用される。なお、 中間層の厚さは0.05~2µm程度が適当である。 【0037】次に図面を用いて本発明の電子写真方法な らびに電子写真装置を詳しく説明する。

【0038】図4は、本発明の電子写真プロセスおよび 電子写真装置を説明するための概略図であり、下記する ような変形例も本発明の範疇に属するものである。

【0039】図4において、感光体1は導電性支持体上 に特定のX線回折スペクトルを与えるTiOPc感光層 が設けられてなる。感光体1はドラム状の形状を示して - 【0034】これらの下引き層は前述の感光層の如く適 50 いるが、シート状、エンドレスベルト状のものであって

も良い。帯電チャージャー3、転写前チャージャー7、 転写チャージャー10、分離チャージャー11、クリー ニング前チャージャー13には、コロトロン、スコロト ロン、固体帯電器(ソリッド・ステート・チャージャ ー)、帯電ローラを始めとする公知の手段が用いられ る.

【0040】転写手段には、一般に上記の帯電器が使用 できるが、図に示されるように転写チャージャーと分離 チャージャーを併用したものが効果的である。

【0041】また、画像露光部5、除電ランプ2等の光 10 源には、蛍光灯、タングステンランプ、ハロゲンラン プ、水銀灯、ナトリウム灯、発光ダイオード (LE D)、半導体レーザー(LD)、エレクトロルミネッセ ンス (EL) などの発光物全般を用いることができる。 そして、所望の波長域の光のみを照射するために、シャ ープカットフィルター、バンドパスフィルター、近赤外 カットフィルター、ダイクロイックフィルター、干渉フ ィルター、色温度変換フィルターなどの各種フィルター を用いることもできる。

【0042】かかる光源等は、図4に示される工程の他 20 てなるものである。 に光照射を併用した転写工程、除電工程、クリーニング 工程、あるいは前露光などの工程を設けることにより、 感光体に光が照射される。

【0043】さて、現像ユニット6により感光体1上に 現像されたトナーは、転写紙9に転写されるが、全部が 転写されるわけではなく、感光体1上に残存するトナー も生ずる。このようなトナーは、ファーブラシ14およ びブレード15により、感光体より除去される。クリー ニングは、クリーニングブラシだけで行なわれることも ーブラシを始めとする公知のものが用いられる。

【0044】電子写真感光体に正(負)帯電を施し、画 像露光を行なうと、感光体表面上には正(負)の静電潜 像が形成される。これを負(正)極性のトナー(検電微 粒子) で現像すれば、ポジ画像が得られるし、また正 (負) 極性のトナーで現像すれば、ネガ画像が得られ

る。かかる現像手段には、公知の方法が適用されるし、 また、除電手段にも公知の方法が用いられる。

【0045】図5には、本発明による電子写真プロセス を与えるTiOP c 感光層を有しており、駆動ローラ2 2a, 22bにより駆動され、帯電器3による帯電、光 源24による像露光、現像(図示せず)、帯電器10を 用いる転写、光源26によるクリーニング前露光、ブラ シ15によるクリーニング、光源28による除電が繰返 し行なわれる。図6においては、感光体21(勿論この 場合は支持体が透光性である)に支持体側よりクリーニ ング前露光の光照射が行なわれる。

【0046】以上の図示した電子写真プロセスは、本発\* X線管球 Cu 電圧 40kV

\*明における実施形態を例示するものであって、もちろん … 他の実施形態も可能である。例えば、図5において支持 体側よりクリーニング前露光を行っているが、これは感 光層側から行ってもよいし、また、像露光、除電光の照 射を支持体側から行ってもよい。

【0047】一方、光照射工程は、像露光、クリーニン グ前露光、除電露光が図示されているが、他に転写前露 光、像露光のプレ露光、およびその他公知の光照射工程 を設けて、感光体に光照射を行なうこともできる。

【0048】以上に示すような画像形成手段は、複写装 置、ファクシミリ、プリンター内に固定して組み込まれ ていてもよいが、プロセスカートリッジの形でそれら装 置内に組み込まれてもよい。プロセスカートリッジと は、感光体を内蔵し、他に帯電手段、露光手段、現像手 段、転写手段、クリーニング手段、除電手段を含んだ1 つの装置(部品)である。プロセスカートリッジの形状 等は多く挙げられるが、一般的な例として、図6に示す ものが挙げられる。感光体1は、導電性支持体上に特定 のX線回折スペクトルを与えるTiOPc感光層を有し

[0049]

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて説明するが、 本発明が実施例により制約を受けるものではない。な お、部はすべて重量部である。まず、実施例に用いるチ タニルフタロシアニン顔料の具体的な合成例を述べる。 (合成例) フタロジニトリル52.5部と1-クロロナ フタレン400部を撹拌混合し、窒素気流下で四塩化チ タン19部を滴下する。滴下終了後、徐々に200℃ま で昇温し、反応温度を190℃~210℃の間に保ちな あり、クリーニングブラシにはファーブラシ、マグファ 30 がら5時間攪拌して反応を行った。反応終了後、放冷し 130℃になったところ熱時ろ過し、ついで1-クロロ ナフタレンで粉体が青色になるまで洗浄、つぎにメタノ ールで数回洗浄し、さらに80°Cの熱水で数回洗浄した 後、乾燥し42.2部の粗チタニルフタロシアニン顔料 を得た。得られた熱水洗浄処理した粗チタニルフタロシ アニン顔料のうち6部を96%硫酸100gに3~5℃ 下攪拌、溶解し、ろ過した。得られた硫酸溶液を氷水 3. 5リットル中に撹拌しながら滴下し、析出した結晶 をろ過、ついで洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返 の別の例を示す。感光体1は特定のX線回折スペクトル 40 し、チタニルフタロシアニン顔料のウェットケーキを得 た。このウェットケーキに1,2-ジクロロエタン15 0部を加え、室温下2時間撹拌したのち、メタノール2 50部をさらに加え攪拌、ろ過した。 これをメタノール 洗浄し、さらに乾燥してチタニルフタロシアニン顔料 4.9部を得た。

> 【0050】得られたチタニルフタロシアニン顔料につ いてのX線回折スペクトルを以下に示す条件で測定し た。

電流  $20 \, \text{mA}$  走査速度 走查範囲3°~40° 1 /分 時定数 2秒

【0051】合成例により得られたチタニルフタロシア \*いることが分かる。

ニン顔料のX線回折スペクトルを図7に示す。得られた

【0052】実施例1

チタニルフタロシアニン顔料はブラッグ角2 θの最大回

下記組成の分散液をボールミリングにより作製した(こ

20

折ピークが27.2°±0.2°にある結晶形を有して\*

れを分散液1とする)。

前記のチタニルフタロシアニン粉末

3部

ポリビニルアセタール

2部 (アセチル化度 4mo1%、置換基Rはプロビル基のみ)

(重量平均分子量 105000)

メチルエチルケトン

160部

【0053】実施例2

※れを分散液2とする)。

下記組成の分散液をボールミリングにより作製した(こ ※

前記のチタニルフタロシアニン粉末

3部

ポリピニルアセタール

2部

(アセチル化度 5.5mol%、置換基Rはプロピル基のみ)

(重量平均分子量 110000)

メチルエチルケトン

160部

【0054】比較例1

★れを分散液3とする)。

下記組成の分散液をボールミリングにより作製した(こ ★

前記のチタニルフタロシアニン粉末

3部

ポリビニルアセタール

2部

(アセチル化度 2.5mo1%、置換基Rはプロピル基のみ)

(重量平均分子量 107000)

メチルエチルケトン

160部

【0055】比較例2

☆れを分散液4とする)。

下記組成の分散液をボールミリングにより作製した(こ ☆

前記のチタニルフタロシアニン粉末

3部

ポリピニルアセタール

2部

(アセチル化度 2mo1%、置換基Rはプロピル基とメチル基が

2対1mo1比)

(重量平均分子量 103000)

メチルエチルケトン

160部

【0056】実施例3

◆れを分散液5とする)。

下記組成の分散液をボールミリングにより作製した(こ ◆

前記のチタニルフタロシアニン粉末

3部 1部

ポリビニルアセタール

(アセチル化度 4mol%、置換基Rはプロビル基のみ)

(重量平均分子量 105000)

110部

酢酸n-ブチル 【0057】実施例4

40\*れを分散液6とする)。

下記組成の分散液をボールミリングにより作製した(こ \*

前記のチタニルフタロシアニン粉末

3部

ポリビニルアセタール

1部

(アセチル化度 4mo1%、置換基Rはプロピル基のみ)

(重量平均分子量 150000)

酢酸n-ブチル

110部

【0058】実施例5

※れを分散液7とする)。

下記組成の分散液をボールミリングにより作製した(こ ※

前記のチタニルフタロシアニン粉末

3部

ポリビニルアセタール

1部

(アセチル化度 4mol%、置換基Rはプロピル基のみ) (重量平均分子量 80000)

酢酸n-ブチル

110部

【0059】実施例6

\*れを分散液8とする)。

下記組成の分散液をボールミリングにより作製した(こ \*

前記のチタニルフタロシアニン粉末

5部

ポリビニルアセタール

2部 (アセチル化度 4mo1%、置換基Rはプロピル基のみ)

(重量平均分子量 105000)

テトラヒドロフラン

170部

イオン交換水

5部

【0060】実施例7

※れを分散液9とする)。

下記組成の分散液をボールミリングにより作製した(こ ※

前記のチタニルフタロシアニン粉末

5部

ポリビニルアセタール

2部 (アセチル化度 4mo1%、置換基Rはプロピル基のみ)

(重量平均分子量 150000)

テトラヒドロフラン

170部

イオン交換水

5部

【0061】実施例8

20★れを分散液10とする)。

下記組成の分散液をボールミリングにより作製した(こ★

前記のチタニルフタロシアニン粉末

5部

ポリビニルアセタール

2部 (アセチル化度 4mo1%、置換基Rはプロビル基のみ)

(重量平均分子量 80000)

テトラヒドロフラン

170部

イオン交換水

5部

【0062】尚、上記実施例1~8および比較例1~2 で作製した分散液の作製条件(分散方式・分散条件)は 全て同一である。このようにして作製した分散液 $1 \sim 1$  30 結果もあわせて表1に示す。

☆定した。結果を表1に示す。また、各分散液を室温暗所 にて1ヶ月静置保存し、分散液の様子を観察した。その

0の平均粒径を(株) 堀場製作所CAPA500にて測☆

【表1】

·	平均粒径 (µm)	1ヶ月後の分散液の状態
分數胺1	0. 31	良好
分散液2	. 0. 28	良好
分數液3	0.66	粒子がかなり沈摩している
分散被4	0.79	粒子がかなり沈降している
分散液 5	0.42	良好
分散液 6	0.43	良好
分散被7	0. 39	粒子がごくわずかに沈降している (関層ない程度)
分散被8	0.48	良好
分散波9	0.50	良好
分散被10	0. 46	粒子がごくわずかに休降している (関題ない私度)

【0063】表1より分散液1、2、5、6、8、9、 10は、粒径も小さく、保存後においても安定した分散 液であることがわかる。

【0064】実施例9~10および比較例3~4

〔下引き層塗工液〕

二酸化チタン粉末 ポリビニルブチラール ◆電鋳ニッケル・ベルト上に下記組成の下引き層塗工液、 電荷発生層塗工液、および電荷輸送層塗工液を、順次塗 布・乾燥し、積層感光体を作製した。

15部

6部

2ーブタノン

24

150部

〔電荷発生層塗工液〕先述の分散液1~4をそれぞれ用\*

〔電荷輸送層塗工液〕 ポリカーボネート

下記構造式の電荷輸送物質

10部

8部

【化16】

**\* \*** 

10

## 塩化メチレン

【0065】このようにしてなる電子写真感光体を図6 に示す電子写真プロセス (ただし、クリーニング前露光 は無し) に装着し、画像露光光源を780mの半導体レ ーザー (ポリゴン・ミラーによる画像書き込み)とし

80部

★面電位計のプローブを挿入した。連続して5000枚の 印刷を行い、その時の画像露光部と画像非露光部の表面 電位を初期と5000枚後に測定した。結果を表2に示 す。

て、現像直前の感光体の表面電位が測定できるように表★

【表2】

	使用した 表面電位(初期)		表面電位(5000枚後		
	分散液	画像非雌光部	西像舞光郁	图像非常光部	画像電光部
実施例 9	分散液-1	-863	-110	-844	, <b>–103</b>
<b>実施例10</b>	分散被-2	-858	-108	-843	-105
比較何3	分散被一3	-831	-106	-652	<del>-96</del>
比較例4	分散液-4	-822	-98	-550	-82

【0066】表2より、実施例9~10の電子写真感光 体は繰り返し使用後にも、安定した表面電位を維持して いることがわかる。

【0067】実施例11~13および比較例5~6 アルミニウムシリンダー表面を陽極酸化処理した後封孔 処理を行った。この上に、下記電荷発生層塗工液、電荷☆ 〔電荷輸送層塗工液〕

下記構造式の電荷輸送物質

☆輸送層塗工液を、順次塗布・乾燥して各々0.2 μmの 電荷発生層、20μmの電荷輸送層を形成し、本発明の 30 電子写真感光体を作製した。

〔電荷発生層塗工液〕先述の分散液3~7をそれぞれ用 いた。

【化17】

7部

ポリカーボネート 塩化メチレン

【0068】実施例14~16および比較例7~8 実施例11~13および比較例5~6に用いた分散液を 室温暗所にて1ヶ月静置保存し、それぞれ実施例11~

10部 80部

\*【0069】このようにしてなる電子写真感光体を図7 に示す電子写真用プロセスカートリッジに装着した後、 画像形成装置に搭載した。ただし、画像露光光源を78 13および比較例5~6と同様に感光体を作製した。 \*50 0 mの半導体レーザー (ポリゴン・ミラーによる画像書

き込み)とした。連続して3000枚の印刷を行い、初

期及び3000枚目の画像を評価した。結果を表3に示\* 【表3】

	使用した分散液	初期画像	3000枚画貨
実施例11	分散被5	良好	良好
実施例12	分散液 6	良好	臭好
実施例13	分散放7	良好	良好
比較例5	分散被3	良好	地汚れの発生
比較何6	分散液4	良好	地汚れの発生
実施例14	分散彼5 (保存後)	良好	良好
実施例15	分散液 6(保存後)	良好	良好
実施例16	分散被7(保存後)	良好	良好
比較例7	分數液 8 (保存後)	地汚れの発生	地汚れの発生
比較例8	分散被4(保存後)	地汚れの発生	地汚れの発生

例11~13、14~16の感光体) には、繰り返し使 用後および分散液保存後にも良好な画像が得られること がわかる。、

【0071】実施例17

実施例9における支持体を電鋳ニッケル・ベルトからア※ 〔電荷輸送層塗工液〕

下記構造式の高分子電荷輸送物質

【0070】表3より分散液5~7を用いた場合(実施 ※ルミシリンダーに変えた以外は実施例9と全く同様に感 光体を作製した。

【0072】実施例18

実施例17の電荷輸送層塗工液を以下の組成に変えた以 外は、実施例17と全く同様に感光体を作製した。

10部

【化18】

100部

★外は、実施例17と全く同様に感光体を作製した。

【0073】実施例19

実施例17の電荷輸送層塗工液を以下の組成に変えた以★

〔電荷輸送層塗工液〕

下記構造式の高分子電荷輸送物質

10部

【化19】

塩化メチレン

100部

【0074】上記の実施例17~19の各電子写真感光 ☆続して一万枚の印刷を行い、その時の画像を初期と一万 体を図5に示す電子写真プロセスに装着し(ただし、画 枚後に評価した。また、電荷輸送層の膜厚の変化 (減少 像露光光源を780mmに発光を持つLDとした)、連☆50 量)を測定した。結果を表4に示す。

【表4】

	国像 (初期)	画像(1万枚目)	腹厚減少量 (ミクロン)
実施例11	良好	ごくわずかに無対* (ただし、問題にな るほどではない)	3. 1
実施例12	良好	良好	1. 4
実施例13	良好	良好	1. 6

【0075】表4から実施例18~19の電子写真感光 10\*る。 体は特に優れた耐摩耗性を示していることがわかる。 【図 【0076】 【図

【発明の効果】本発明によれば、特定のX線回折スペクトルを与えるチタニルフタロシアニンと特定のバインダー樹脂を用いることによって、これを使用した感光体において高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帯電性の低下と残留電位の上昇を生じない安定な電子写真感光体が提供される。また、長期の保存によっても上述の安定した特性を維持したまま、耐摩耗性を向上した電子の安真感光体が提供される。また、高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帯電性の低下と残留電位の上昇を生じない安定な電子写真方法が提供される。さらに、高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帯電性の低下と残留電位の上昇を生じない安定な電子写真大波が提供される。さらに、高感度を失うことなく繰り返し使用によっても帯電性の低下と残留電位の上昇を生じない安定な電子写真装置および電子写真装置用プロセスカートリッジが提供され

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いられる電子写真感光体の模式断面 図

【図2】本発明で用いられる別の電子写真感光体の模式 断面図

【図3】本発明で用いられる更に別の電子写真感光体の 模式断面図

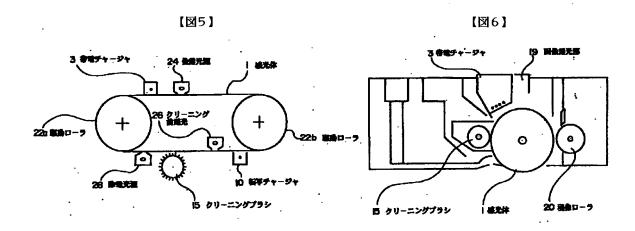
【図4】本発明の電子写真プロセスおよび電子写真装置 を説明するための概略図

【図5】本発明の電子写真プロセスおよび電子写真装置 を説明するための概略図

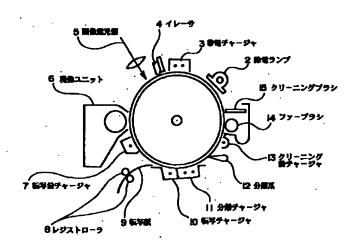
【図6】本発明の代表的な電子写真装置を説明するため の概略図

【図7】本発明の合成例により得られるチタニルフタロシアニン顔料のX線回折スペクトル

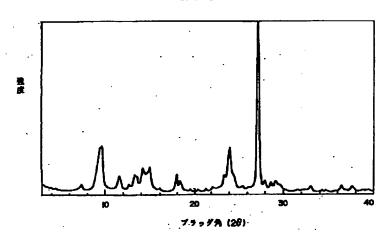
[図1] [図2] [図3]



【図4】



【図7】



## フロントページの続き

(51) Int. Cl . <sup>6</sup>	*	識別記号	FI	
G03G	5/05	102	G03G 5/05	102
	5/06	312	5/06	312
		371		371
	15/02	101	15/02	101